

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-263278

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

C23G 1/08

(21)Application number : 04-089614

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1992

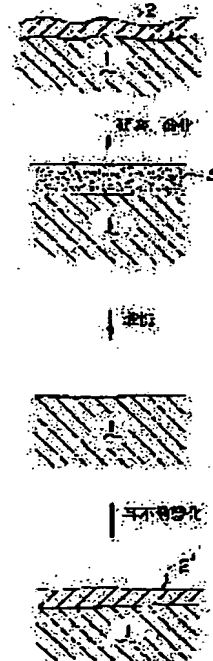
(72)Inventor : UTSUNOMIYA TAKESHI
YOSHIMURA ISAMU
FURUKI TOSHIYUKI
ADACHI TOSHIRO

(54) SURFACE FINISHING METHOD OF STAINLESS STEEL PLATE CONTAINING CR

(57)Abstract:

PURPOSE: To make both surface appearance and corrosion resistance excellent by restoring corrosion resistance deteriorated in the case of mechanically abrading a stainless steel plate by selection of base material and pickling after abrasion.

CONSTITUTION: A stainless steel plate 1 incorporates an easily oxidative element such as V, Ti, Zr, Ca and rare earth elements which are low in oxygen contents and sulfur contents and have oxygen affinity larger than Cr. The stainless steel plate 1 is mechanically abraded by using an abrasive belt having grain size of No.100 or more. At this time, a passive film 2 formed on the surface is removed and the easily oxidative element is preferentially oxidized. Thereby a comparatively porous oxidative film 3' and a dense and thin oxide layer 6 are formed. The oxidative film 3' is removed by pickling after abrasion. A passive film 2' incorporating the easily oxidative element is formed on the surface of the stainless steel plate 1. The easily oxidative element is preferentially oxidized in a time of mechanical abrasion. An insufficient layer of Cr is inhibited from being formed on the surface part of the stainless steel plate 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3179851

[Date of registration] 13.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-263278

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)IntCl.⁵

C 2 3 G 1/08

識別記号

庁内整理番号

7308-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-89614

(22)出願日 平成4年(1992)3月13日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 宇都宮 武志

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製
鋼株式会社鉄鋼研究所内

(72)発明者 好村 勇

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製
鋼株式会社鉄鋼研究所内

(72)発明者 古木 寿之

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製
鋼株式会社鉄鋼研究所内

(74)代理人 弁理士 小橋 信淳 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 Cr含有ステンレス鋼板の表面仕上げ方法

(57)【要約】

【目的】 ステンレス鋼板を機械研磨したとき低下する耐食性を母材の選択及び研磨後の酸洗によって回復し、表面外観及び耐食性の双方に優れたステンレス鋼板を得る。

【構成】 低O含有量及び低S含有量でCrよりも酸素親和力の大きなV、Ti、Zr、Ca、希土類元素等の易酸化性元素を含有させたステンレス鋼板1を、100番以上の番手の研磨ベルトを使用して機械研磨する。このとき、表面に形成されている不動態皮膜2が除去され、易酸化性元素が優先的に酸化されることによって生じた比較的多孔質の酸化皮膜3'と緻密で薄い酸化物層6が形成される。研磨後の酸洗によって、酸化皮膜3'が除去され、易酸化性元素を取り込んだ不動態皮膜2'がステンレス鋼板1の表面に形成される。

【効果】 機械研磨時に易酸化性元素が優先酸化し、Cr欠乏層がステンレス鋼板1の表面部に形成されることが抑制される。そのため、表面外観の均一性及び優れた耐食性をもつステンレス鋼板の表面仕上げが可能となる。



研磨、酸化



酸洗



再不働酸化



【特許請求の範囲】

【請求項1】 低O含有量及び低S含有量でCrよりも酸素親和力の大きなV, Ti, Zr, Al, Ca, 希土類金属等の易酸化性元素を1種以上含有させたステンレス鋼板を、100番以上の番手の研磨ベルトを使用して機械研磨した後、硝酸系の酸洗液又は硝酸-フッ酸系の混合酸洗液を使用した酸洗によって前記機械研磨の際に生じた酸化皮膜を除去すると共に不動態皮膜を前記ステンレス鋼板の表面に形成することを特徴とするCr含有ステンレス鋼板の表面仕上げ方法。

【請求項2】 請求項1記載の酸洗は、硝酸濃度4～50%の酸洗液又は硝酸濃度4～50%及びフッ酸濃度0.2～5%の混合酸洗液にステンレス鋼板を20秒以上浸漬することにより行われるCr含有ステンレス鋼板の表面仕上げ方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、各種構造材料、建築材料等として使用されるCr含有ステンレス鋼に、耐食性を低下させることなく優れた研磨面を付与する表面仕上げ方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 SUS329J4L等の二相ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比較して耐応力腐食割れ性に優れ、フェライト系ステンレス鋼等に比較して溶接性に優れている。この性質を利用して、広範な分野において各種構造用材料として二相ステンレス鋼が使用されている。特に最近では、貯水槽等の構造部材としての用途が注目を浴びている。

【0003】 ステンレス鋼製貯水槽は、別名パネルタンクと呼ばれているように、約1m四方のステンレス鋼板を溶接等で組み合わせることにより構築されている。そのため、それぞれのステンレス鋼板の間で表面状態が均一であることが、完成されたステンレス鋼製貯水槽の外観を確保する上から必要とされる。また、屋外構造物として貯水槽が設置されることから、太陽光等による反射に対する防幻性を備えていることが要求される。

【0004】 そこで、貯水槽として使用されるとき、二相ステンレス鋼板に通常の酸洗を行った後で、機械研磨を施することにより二相ステンレス鋼板の表面状態を揃えている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ステンレス鋼板に機械研磨を施したとき、耐食性が低下する場合がある。すなわち、ステンレス鋼の耐食性はステンレス鋼表面に形成されている不動態皮膜によって維持されるものであるが、機械研磨によって不動態皮膜が破壊され、耐食性が低下する。その結果、貯水槽表面に錆が発生し、外観が著しく損なわれる。

【0006】 また、高速のベルトを使用してステンレス

鋼板を機械研磨するとき、ステンレス鋼と研磨ベルトとの摩擦によってステンレス鋼の表面温度が上昇し、表面が軽微に酸化されることもある。酸化の程度によっては、研磨後のステンレス鋼板を大気雰囲気中に曝したとき、不動態皮膜の再生が十分に行われなくなることになる。これによっても、耐食性の低下が生じる。

【0007】 研磨後のステンレス鋼に耐食性低下がみられるのは、二相ステンレス鋼に限らず、フェライト系ステンレス鋼やオーステナイト系ステンレス鋼でも同様である。しかし、これまでのところ研磨後耐食性を確保する方法が確立されておらず、耐食性低下を考慮しながら研磨仕上げ程度を定めているのが実情である。そのため、貯水槽等の構築物表面の外観及び均質性をある程度犠牲にしても、所定の耐食性を確保することが必要な場合も生じる。

【0008】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、研磨後のステンレス鋼板を酸洗することにより、耐食性の低下を生じることなく、研磨仕上げ独特の均質な外観を呈するステンレス鋼板を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の表面仕上げ方法は、その目的と達成するため、低O含有量及び低S含有量でCrよりも酸素親和力の大きなV, Ti, Zr, Al, Ca, 希土類金属等の易酸化性元素を1種以上含有させたステンレス鋼板を、100番以上の番手の研磨ベルトを使用して機械研磨した後、硝酸-フッ酸系の混合液を使用した酸洗により前記機械研磨の際に生じた酸化皮膜を除去すると共に不動態皮膜を前記ステンレス鋼板の表面に形成することを特徴とする。ステンレス鋼板の酸洗は、硝酸濃度4～50%の酸洗液又は硝酸濃度4～50%及びフッ酸濃度0.2～5%の混合酸洗液を使用し、浸漬時間20秒以上で行うことが好ましい。

【0010】

【作 用】 ステンレス鋼板の耐食性が研磨によって低下するメカニズムは、次のように考えられている。すなわち、ステンレス鋼板1の表面は、図1(a)に示すように不動態皮膜2で覆われている。不動態皮膜2は、ステンレス鋼板1を大気雰囲気中に曝したとき、Crを初めとする合金成分の酸化物及び水酸化物によって形成されるものであり、ステンレス鋼板1の地肌に対する防食作用を呈する。或いは、酸洗等によって、調質された不動態皮膜2を形成する場合もある。

【0011】 ところが、ステンレス鋼板1を機械研磨すると、不動態皮膜2が破壊される。そして、ステンレス鋼板1と研磨ベルトとの摩擦によって、ステンレス鋼板1の表面温度が上昇する。たとえば、高速で研磨ベルトを稼働させる場合、ステンレス鋼板1の表面温度が200℃を超える高温に達することもある。

【0012】 高温状態でステンレス鋼板1が大気雰囲気

に曝されると、Crの優先酸化によって酸化膜3が形成される。酸化膜3は、ステンレス鋼板1から拡散したCrの酸化によって生じたものであり、その分だけステンレス鋼板1の表面部にCr欠乏層4が形成される。酸化膜3は、通常のステンレス鋼板1表面に形成されている不動態皮膜2と比較して、OH基を有しておらず多孔質で且つ厚い。

【0013】酸化膜3で覆われたステンレス鋼板1を大気雰囲気中に曝すと、大気に含まれているCl⁻等の腐食性イオン等が酸化膜3を透過し、ステンレス鋼板1の地肌に到達する。しかも、ステンレス鋼板1の表面部には、酸化膜3の形成によってCrが消費されたCr欠乏層4がある。Cr欠乏層4は、Cr含有量が本来のCr含有量よりも数%低下しており、耐食性に劣った層である。そのため、酸化膜3を透過した腐食性イオン等によって容易に腐食反応が進行する。また、酸化膜3のために、ステンレス鋼特有の不動態皮膜の形成が抑制され、これによっても腐食反応の進行が助長される。

【0014】本発明者等は、このような腐食メカニズムに着目し、Cr欠乏層4の生成を抑制すると共に、研磨後のステンレス鋼板1表面に健全な不動態皮膜を形成することによって、耐食性の確保を図る表面仕上げを検討した。その結果、ステンレス鋼板1として、Crよりも酸素親和力が大きなV、Al、Ti、Zr、Al、Ca、希土類金属等の易酸化元素を含むステンレス鋼を使用し、且つ研磨後に酸洗を施すとき、健全な不動態皮膜が形成され、耐食性が向上することを見出した。

【0015】本発明の表面仕上げによるとき、図2に示す過程でステンレス鋼板の表面に不動態皮膜が形成されるものと推察される。研磨される前のステンレス鋼板1の表面には、図1(a)の場合と同様に不動態皮膜2が形成されている。不動態皮膜2は、機械研磨によってステンレス鋼板1の表面から除去される。他方、ステンレス鋼板1に含まれているV、Ti、Zr、Al、Ca、希土類金属等の易酸化元素は、ステンレス鋼板1の表面部に濃縮され、大気雰囲気中の酸素と反応する。そのため、研磨中においてもステンレス鋼板1の表面に酸化皮膜3'が瞬時に形成される。

【0016】酸化皮膜3'は、図1(b)の酸化膜3と異なり、Crよりも酸化され易いV、Ti、Zr、Al、Ca、希土類金属等の酸化物で構成される。この酸化皮膜3'は、素地からのCrの拡散を抑制する作用を呈する。そのため、図1(c)に示したCr欠乏層4がステンレス鋼板1の表面部に形成されることがない。

【0017】酸化皮膜3'は、研磨後の酸洗によりステンレス鋼板1の表面から除去される。このとき、ステンレス鋼板1の表面に薄い不動態皮膜2'が再生される。再生した不動態皮膜2'は、Crの他にV、Ti、Zr、Al、Ca、希土類金属等の元素の酸化物及び水酸化物からなる。不動態皮膜2'は、これら元素の存在に

よって緻密性に優れた構造となり、大気雰囲気中がステンレス鋼板1の表面に直接接触することを防ぐ。

【0018】このように、Cr欠乏層4を生じることなく緻密な不動態皮膜2'を再生することにより、研磨後のステンレス鋼板1に十分な耐食性を付与することができる。そのため、耐食性の低下を考慮することなく、十分な研磨仕上げによってステンレス鋼板1の表面を均一性のある外観に仕上げるのが可能となる。

【0019】ステンレス鋼板としては、二相ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼等の各種ステンレス鋼が使用される。ただし、ステンレス鋼に含まれているOは、Crと結合してCr欠乏層を形成する原因になると共に、V、Ti、Zr、Al、Ca、希土類金属等の易酸化元素と結合して酸化物を形成する。その結果、V、Ti、Zr、Al、Ca、希土類金属等の易酸化性元素を添加した効果が失われる。また、鋼中のSは、MnS等の非金属系介在物を生成し、発錆の起点となる。そこで、O含有量及びS含有量を極力少なくし、且つO及びSを固定する元素を十分に添加することが好ましい。

【0020】本発明に従った表面仕上げで処理されるステンレス鋼として二相ステンレス鋼を使用するとき、C: 0.03重量%以下、Si: 1.0重量%以下、Mn: 1.5重量%以下、P: 0.04重量%以下、S: 0.002重量%以下、Ni: 4.0~9.0重量%、Cr: 20.0~30.0重量%、Mo: 2.0~4.0重量%、Cu: 1.0重量%以下、V: 0.01~0.50重量%、Al: 0.01~0.30重量%、N: 0.08~0.30重量%、O: 0.005重量%以下の組成を持つもの、或いは更にTi: 0.01~0.50重量%、Zr: 0.01~0.50重量%、Ca: 0.1重量%以下、希土類金属: 0.1重量%以下の1種又は2種以上を含むものが好適である。その理由を、次に説明する。

【0021】C: ステンレス鋼中に不可避免的に含まれる元素であり、C含有量を低減するとき、炭化物の生成が少なくなり、加工性が向上する。また、C含有量の低下に伴って、耐食性及び耐粒界腐食性も改善される。そのため、C含有量の上限を0.03重量%とした。

【0022】Si: 脱酸剤としてステンレス鋼に含まれる元素である。Si含有量が1.0重量%を超えると、 σ 相形成能が強くなり、靱性、耐食性等を劣化させる。そこで、Si含有量の上限を1.0重量%に定めた。

【0023】Mn: ステンレス鋼の溶接性を向上させる上で、有効な合金元素である。しかし、1.5重量%を超えるMn含有量では、耐食性の低下がみられる。そこで、Mn含有量の上限を1.5重量%とした。

【0024】P: ステンレス鋼に不可避免的に含まれる元素であり、加工性、耐応力腐食割れ性等に有害な影響

を与える。しかし、P含有量を極めて低くすることは、製鋼上から製造コストの上昇を招く。そこで、P含有量の上限を0.04重量%に定めた。

【0025】S：Ti, Zr, V等の易酸化性元素と結合して硫化物を生成し、易酸化性元素を消費する。しかも、鋼中のMnと反応し非金属系介在物MnSを生成し、耐孔食性、耐隙間腐食性等を低下させる。更に、Sは、フェライト-オーステナイト粒界に偏析し易く、二相ステンレス鋼の熱間加工性を低下させる。Sによるこのような悪影響を抑制するため、S含有量を0.002重量%以下にすることが必要である。

【0026】Ni：耐食性の向上に有効であると共に、二相組織を形成する上で不可欠な合金元素である。Ni含有量は、Cr含有量との関係で適切な二相組織を得るため、4.0～9.0重量%の範囲で定める。

【0027】Cr：耐食性の向上及び二相組織の形成を図る上で、必要な合金元素である。20.0重量%未満のCr含有量では、二相ステンレス鋼が使用される過酷な腐食雰囲気中で十分な耐食性を呈さず、またフェライト相の比率も低下する。逆に、Cr含有量が30.0重量%を超えると、 σ 相が析出し易くなり、靱性、溶接性等が低下する。そこで、Cr含有量は、Ni含有量との関係において、20.0～30.0重量%の範囲で定める。

【0028】Mo：Crと共同して耐食性を向上させ、塩素イオンを含む腐食環境における局部腐食に対する抵抗性を向上させる有効な合金元素である。20.0重量%を超えるCrを含有する二相ステンレス鋼においては、2.0重量%未満のMo含有量では、Cr及びMoの相乗効果が得られず、耐局部腐食の改善が十分に行われない。しかし、4.0重量%を超えるMoを含有させると、 σ 相析出に起因した脆化がみられ、加工性、靱性等を劣化させる。そこで、Mo含有量は、2.0～4.0重量%の範囲に定める。

【0029】Cu：耐応力腐食割れ性、耐亜硫酸ガス腐食性等を改善する上で、有効な合金元素である。しかし、1.0重量%を超えるCu含有量では、二相ステンレス鋼の熱間加工性が低下する。そこで、Cu含有量の上限を1.0重量%とした。

【0030】N：Cと同様にオーステナイト形成元素であり、オーステナイト相に固溶し二相ステンレス鋼の耐食性を向上させる。その結果、フェライト相に比較してCr含有量及びMo含有量が若干少ないことに起因するオーステナイト相の耐食性低下が抑制される。この点、特に二相ステンレス鋼の耐食性をバランスよく保持する上で、Nは必須の合金成分である。また、Nによって σ 相の析出が抑制され、靱性の向上も図られる。しかし、N含有量が0.30重量%を超えると、固溶限以上のNが含有されるため、過剰のNがガスとなって鋼塊に欠陥を発生させる。したがって、N含有量は、0.08

～0.30重量%の範囲に定めた。

【0031】V, Ti, Zr：炭化物形成元素であると共に、強力な酸化物形成元素である。機械研磨時にステンレス鋼板の表面部が酸化される際、雰囲気中及び鋼中の酸素と優先的に結合し、Crの酸化に起因するステンレス鋼板の耐食性低下を防止する。なかでも、Vは、原料を選別することによってCrと同時に比較的安価に添加することができる。V, Ti, Zr等の添加効果を発現させる上から、0.01重量%以上の含有量が必要とされる。しかし、0.50重量%を超えてV, Ti, Zr等を含有させると、非金属系介在物が多量に生成し、圧延等にストリーク状の表面疵を発生させる等、ステンレス鋼板の表面性状に悪影響を及ぼす。したがって、V, Ti, Zr等の含有量は、それぞれ0.01～0.50重量%の範囲に定めた。

【0032】Al：V, Ti, Zr等と同様に、強力な酸化物形成元素である。Alは、機械研磨時にステンレス鋼の表面が酸化される際、雰囲気中の酸素と優先的に結合し、Crの酸化に起因するステンレス鋼板の耐食性低下を防止する。このようなAlの効果は、含有量0.01重量%未満でも僅かに発現させることができるが、十分な効果を得ることから0.01重量%以上のAlを含有させることが好ましい。また、Alは、極めて強力なフェライト形成元素であり、0.30重量%を超える多量の添加は二相組織のバランスを損なう。そこで、Al含有量は、0.01～0.30重量%の範囲で定める。

【0033】Ca：Alと同様に強力な酸化物形成元素であると共に、強力な硫化物形成元素でもあり、脱酸剤としても使用される。しかし、Ca含有量が0.1重量%を超えると、鋼中に多数の非金属介在物が生成し、ステンレス鋼の清浄度を低下させる。その結果、加工性、耐食性等が低下する原因となる。したがって、Ca含有量の上限を0.1重量%に定めた。

【0034】希土類金属：V, Ti, Zr等と同様に、OやSを低減する作用を呈する。希土類金属による脱酸、脱硫作用は、La<Ceの場合により効果的になる。しかし、0.1重量%を超える希土類金属の添加量では、鋼中に多数の非金属介在物が生成し、ステンレス鋼の清浄度を低下させる。したがって、希土類金属含有量の上限を0.1重量%に定めた。

【0035】また、フェライト系ステンレス鋼を本発明に従って表面仕上げする場合、C：0.03重量%以下、Si：1.0重量%以下、Mn：1.5重量%以下、P：0.04重量%以下、S：0.02重量%以下、Ni：0.6重量%以下、Cr：17.0～30.0重量%、Mo：4.0重量%以下、Cu：1.0重量%、V：0.01～0.50重量%、Al：0.01～0.30重量%、N：0.03重量%以下、O：0.005重量%以下の組成を持つもの、或いは更にTi：

0.01~0.50重量%, Zr: 0.01~0.50重量%, Ca: 0.1重量%, 希土類金属: 0.1重量%の1種又は2種以上を含むものが好適である。以下に、その理由を説明する。

【0036】C: ステンレス鋼中に不可避免的に含まれる元素であり、C含有量を低減するとき、炭化物の生成が少なくなり、加工性が向上する。また、C含有量の低下に伴って、耐食性及び耐粒界腐食性も改善される。そのため、C含有量の上限を0.03重量%とした。

【0037】Si: 脱酸剤としてステンレス鋼に含まれる元素である。Si含有量が1.0重量%を超えると、 σ 相形成能が強くなり、靱性、耐食性等を劣化させる。そこで、Si含有量の上限を1.0重量%に定めた。

【0038】Mn: ステンレス鋼の溶接性を向上させる上で、有効な合金元素である。しかし、1.5重量%を超えるMn含有量では、耐食性の低下がみられる。そこで、Mn含有量の上限を1.5重量%とした。

【0039】P: ステンレス鋼に不可避免的に含まれる元素であり、加工性、耐応力腐食割れ性等に有害な影響を与える。しかし、P含有量を極めて低くすることは、製鋼上から製造コストの上昇を招く。そこで、P含有量の上限を0.04重量%に定めた。

【0040】S: Ti, Zr, V等の易酸化性元素と結合して硫化物を生成し、易酸化性元素を消費する。しかも、鋼中のMnと反応し非金属系介在物MnSを生成し、耐孔食性、耐隙間腐食性等を低下させる。このような悪影響を抑制するため、S含有量を0.002重量%以下にすることが必要である。

【0041】Ni: 耐食性の向上に有効であると共に、鋼の靱性を向上させる合金元素である。しかし、多量のNi添加は、ステンレス鋼を硬質にすると共に、製品コストを上昇させる原因となる。したがって、通常のフェライト系ステンレス鋼と同様に0.6重量%以下のNi含有量とする。

【0042】Cr: 耐食性の向上を図る上で、必要な合金元素である。17.0重量%未満のCr含有量では、フェライト系ステンレス鋼が使用される過酷な腐食雰囲気で十分な耐食性を呈さず、またフェライト相の比率も低下する。逆に、Cr含有量が30.0重量%を超えると、 σ 相が析出し易くなり、靱性、溶接性等が低下する。そこで、Cr含有量は、17.0~30.0重量%の範囲で定める。

【0043】Mo: Crと共同して耐食性を向上させ、塩素イオンを含む腐食環境における局部腐食に対する抵抗性を向上させる有効な合金元素である。しかし、4.0重量%を超えるMoを含有させると、 σ 相析出に起因した脆化がみられ、加工性、靱性等を劣化させる。そこで、Mo含有量は、4.0重量%以下とした。

【0044】Cu: 耐応力腐食割れ性、耐亜硫酸ガス

腐食性等を改善する上で、有効な合金元素である。しかし、1.0重量%を超えるCu含有量では、熱間加工性が低下する。そこで、Cu含有量の上限を1.0重量%とした。

【0045】N: Cと同様にステンレス鋼中に不可避免的に含まれる元素であり、N含有量の低減によって加工性が向上する。したがって、N含有量を0.03重量%以下とした。

【0046】V, Ti, Zr: 炭化物形成元素であると共に、強力な酸化物形成元素である。機械研磨時にステンレス鋼板の表面部が酸化される際、雰囲気中及び鋼中の酸素と優先的に結合し、Crの酸化に起因するステンレス鋼板の耐食性低下を防止する。なかでも、Vは、原料を選別することによってCrと同時に比較的安価に添加することができる。V, Ti, Zr等の添加効果を発現させる上から、0.01重量%以上の含有量が必要とされる。しかし、0.50重量%を超えてV, Ti, Zr等を含有させると、非金属系介在物が多量に生成し、圧延時にストリーク状の表面疵を発生させる等、ステンレス鋼板の表面性状に悪影響を及ぼす。したがって、V, Ti, Zr等の含有量は、それぞれ0.01~0.50重量%の範囲に定めた。

【0047】Al: V, Ti, Zr等と同様に、強力な酸化物形成元素である。Alは、機械研磨時にステンレス鋼の表面が酸化される際、雰囲気中の酸素と優先的に結合し、Crの酸化に起因するステンレス鋼板の耐食性低下を防止する。このようなAlの効果は、含有量0.01重量%未満でも僅かに発現させることができるが、十分な効果を得ることから0.01重量%以上のAlを含有させることが好ましい。しかし、0.30重量%を超える多量の添加は、多数の非金属介在物を生成すると共に、ステンレス鋼の靱性を低下させる。そこで、Al含有量は、0.01~0.30重量%の範囲で定める。

【0048】Ca: Alと同様に強力な酸化物形成元素であると共に、強力な硫化物形成元素でもあり、脱酸剤としても使用される。しかし、Ca含有量が0.1重量%を超えると、鋼中に多数の非金属介在物が分散析出し、ステンレス鋼の清浄度を低下させる。その結果、加工性、耐食性等が低下する原因となる。したがって、Ca含有量の上限を0.1重量%に定めた。

【0049】希土類金属: V, Ti, Zr等と同様に、OやSを低減する作用を呈する。希土類金属による脱酸、脱硫作用は、 $L_a < C_e$ の場合により効果的になる。しかし、0.1重量%を超える希土類金属の添加量では、鋼中に多数の非金属介在物が生成し、ステンレス鋼の清浄度を低下させる。したがって、希土類金属含有量の上限を0.1重量%に定めた。

【0050】また、オーステナイト系ステンレス鋼を本発明に従って表面仕上げる場合、C: 0.03重量%

以下、Si: 1.0重量%以下、Mn: 1.5重量%以下、P: 0.04重量%以下、S: 0.02重量%以下、Ni: 8.0~30.0重量%、Cr: 18.0~30.0重量%、Mo: 2.0~8.0重量%、Cu: 1.0重量%以下、V: 0.01~0.50重量%、Al: 0.01~0.30重量%、N: 0.03重量%以下、O: 0.005重量%以下の組成を持つもの、或いは更にTi: 0.01~0.50重量%、Zr: 0.01~0.50重量%、Ca: 0.1重量%、希土類金属: 0.1重量%の1種又は2種以上を含むものが好適である。以下に、その理由を説明する。

【0051】C: ステンレス鋼中に不可避免的に含まれる元素であり、C含有量を低減するとき、炭化物の生成が少なくなり、加工性が向上する。また、C含有量の低下に伴って、耐食性及び耐粒界腐食性も改善される。そのため、C含有量の上限を0.03重量%とした。

【0052】Si: 脱酸剤としてステンレス鋼に含まれる元素である。Si含有量が1.0重量%を超えると、 σ 相形成能が強くなり、靱性、耐食性等を劣化させる。そこで、Si含有量の上限を1.0重量%に定めた。

【0053】Mn: ステンレス鋼の溶接性を向上させる上で、有効な合金元素である。しかし、1.5重量%を超えるMn含有量では、耐食性の低下がみられる。そこで、Mn含有量の上限を1.5重量%とした。

【0054】P: ステンレス鋼に不可避免的に含まれる元素であり、加工性、耐応力腐食割れ性等に有害な影響を与える。しかし、P含有量を極めて低くすることは、製鋼上から製造コストの上昇を招く。そこで、P含有量の上限を0.04重量%に定めた。

【0055】S: Ti, Zr, V等の易酸化性元素と結合して硫化物を生成し、易酸化性元素を消費する。しかも、鋼中のMnと反応し非金属系介在物MnSを生成し、耐孔食性、耐隙間腐食性等を低下させる。更に、Sは、オーステナイト粒界に偏析し易く、ステンレス鋼の熱間加工性を低下させる。このような悪影響を抑制するため、S含有量を0.002重量%以下にすることが必要である。

【0056】Ni: 耐食性の向上に有効であると共に、オーステナイト組織を形成する上で不可欠な合金元素である。Ni含有量は、Cr含有量との関係で適切なオーステナイト組織を得るため、8.0~30.0重量%の範囲で定められる。

【0057】Cr: 耐食性の向上を図る上で、必要な合金元素である。18.0重量%未満のCr含有量では、ステンレス鋼が使用される過酷な腐食雰囲気です十分な耐食性を呈さず、またフェライト相の比率も低下する。逆に、Cr含有量が30.0重量%を超えると、 σ 相が析出し易くなり、靱性、溶接性等が低下する。そこで、Cr含有量は、18.0~30.0重量%の範囲

で定める。

【0058】Mo: Crと共同して耐食性を向上させ、塩素イオンを含む腐食環境における局部腐食に対する抵抗性を向上させる有効な合金元素である。20.0重量%を超えるCrを含有するオーステナイト系ステンレス鋼においては、2.0重量%未満のMo含有量では、Cr及びMoの相乗効果が得られず、耐局部腐食の改善が十分に行われない。しかし、8.0重量%を超えるMoを含有させると、 σ 相析出に起因した脆化がみられ、加工性、靱性等を劣化させる。そこで、Mo含有量は、2.0~8.0重量%の範囲に定める。

【0059】Cu: 耐応力腐食割れ性、耐亜硫酸ガス腐食性等を改善する上で、有効な合金元素である。しかし、1.0重量%を超えるCu含有量では、熱間加工性が低下する。そこで、Cu含有量の上限を1.0重量%とした。

【0060】N: Cと同様にオーステナイト形成元素であり、オーステナイト相に固溶しステンレス鋼の耐食性を向上させる。また、オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を向上させるためにCr, Mo等のフェライト系元素の含有量を上昇させるとき、オーステナイト組織を維持するため多量のNi添加が必要になり、ステンレス鋼のコストを上昇させる。この点、特にオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を安価に保持する上で、Nは必須の合金成分である。また、Nによって σ 相の析出が抑制され、靱性の向上も図られる。しかし、N含有量が0.30重量%を超えると、固溶限以上のNが含有されるため、過剰のNがガスとなって鋼塊に欠陥を発生させる。したがって、N含有量は、0.30重量%以下とした。

【0061】V, Ti, Zr: 炭化物形成元素であると共に、強力な酸化物形成元素である。機械研磨時にステンレス鋼板の表面部が酸化される際、雰囲気中及び鋼中の酸素と優先的に結合し、Crの酸化に起因するステンレス鋼板の耐食性低下を防止する。なかでも、Vは、原料を選別することによってCrと同時に比較的安価に添加することができる。V, Ti, Zr等の添加効果を発現させる上から、0.01重量%以上の含有量が必要とされる。しかし、0.50重量%を超えてV, Ti, Zr等を含有させると、非金属系介在物が多量に生成し、圧延等にストリーク状の表面疵を発生させる等、ステンレス鋼板の表面性状に悪影響を及ぼす。したがって、V, Ti, Zr等の含有量は、それぞれ0.01~0.50重量%の範囲に定めた。

【0062】Al: V, Ti, Zr等と同様に、強力な酸化物形成元素である。Alは、機械研磨時にステンレス鋼の表面が酸化される際、雰囲気中の酸素と優先的に結合し、Crの酸化に起因するステンレス鋼板の耐食性低下を防止する。このようなAlの効果は、含有量0.01重量%未満でも僅かに発現させることができる。

が、十分な効果を得ることから0.01重量%以上のAlを含有させることが好ましい。また、Alは、極めて強力なフェライト形成元素であり、0.30重量%を超える多量の添加は、 δ フェライトの生成を促進させオーステナイト組織を不安定にする。そこで、Al含有量は、0.01~0.30重量%の範囲で定める。

【0063】Ca:Alと同様に強力な酸化物形成元素であると共に、強力な硫化物形成元素でもあり、脱酸剤としても使用される。しかし、Ca含有量が0.1重量%を超えると、鋼中に多数の非金属介在物が分散析出し、ステンレス鋼の清浄度を低下させる。その結果、加工性、耐食性等が低下する原因となる。したがって、Ca含有量の上限を0.1重量%に定めた。

【0064】希土類金属: V, Ti, Zr等と同様に、OやSを低減する作用を呈する。希土類金属による脱酸、脱硫作用は、La<Ceの場合により効果的になる。しかし、0.1重量%を超える希土類金属の添加量では、鋼中に多数の非金属介在物が生成し、ステンレス鋼の清浄度を低下させる。したがって、希土類金属含有量の上限を0.1重量%に定めた。

【0065】ステンレス鋼に含有されるV, Ti, Zr, Al, Ca, 希土類金属等の易酸化性元素は、機械研磨時にCrに優先して酸素と結合し、酸化物を形成させるために添加されるものであり、Crの酸化及びCr欠乏層の生成を防止する点から含有量が決定される。また、易酸化性元素は、1種又は2種以上の添加の何れであっても良い。

【0066】また、耐食性に優れた表面仕上げを行う上で、機械研磨及び酸洗を次のように行うことが好ましい。

機械研磨: ステンレス鋼板の耐食性は、表面の仕上げ状態に応じて大きく変化する。100番未満の番手の研磨ベルトを使用してステンレス鋼板を機械研磨するとき、研磨痕を起点とする隙間腐食が発生し、研磨後のステンレス鋼板は、不十分な耐食性を呈する。逆に、600番を超える番手の研磨ベルトを使用した機械研磨では、研磨後の鋼板表面が極めて光沢に富むものとなり、防錆性の点で問題を生じる。そこで、機械研磨に使用される研磨ベルトは、200~600番の番手を持つものが好ましい。

【0067】酸洗液の濃度: ステンレス鋼の酸洗処理には、硝酸及びフッ酸の混合液が使用される。硝酸濃度4

%未満又はフッ酸濃度0.2%未満の混合液では、酸洗及び不動態化処理が不十分であり、耐食性及び表面性状に優れたステンレス鋼板を得ることができない。しかし、50%を超える硝酸濃度の混合液、又は硝酸濃度及びフッ酸濃度がそれぞれ50%及び5%を超える混合液で酸洗を行うと、ステンレス鋼板が過剰に酸洗され易くなり、機械研磨によって仕上げられた表面が損なわれる。したがって、硝酸濃度4~50%の硝酸系酸洗液、又は硝酸濃度4~50%及びフッ酸濃度0.2~5%の混合酸洗液を使用することが好ましい。この混合酸洗液を使用した酸洗では、研磨されたままの表面性状がほとんど変化することなく、酸洗後のステンレス鋼板を従来の研磨仕上げ材と接合した場合にも腐食等の問題を生じることがない。

【0068】酸洗液への浸漬時間: 十分な不動態化処理を行うためには、研磨後のステンレスを酸洗液に浸漬する時間を長くした方がよい。これによって、酸洗による耐食性向上効果が発現される。特に、浸漬時間を20秒以上にすると、耐食性の向上が顕著になる。しかし、ステンレス鋼のコイルを連続ラインで酸洗する場合、長時間の浸漬はコスト高となることから、実作業上での浸漬時間は20~300秒の間で定めることが好ましい。

【0069】

【実施例】本実施例で使用したステンレス鋼の成分を表1に示す。なお、試験番号1~3は本発明例であり、試験番号4~6は比較例である。試験番号1~3のステンレス鋼は、低O、低Sであると共に、酸化によるCrの損失を軽減する元素としてV及びAlが含有されている。更に、試験番号2のステンレス鋼は希土類金属を、試験番号3のステンレス鋼はTi, Zr, Caを含有している。他方、試験番号4及び5のステンレス鋼は、SUS329J4Lに相当し、S含有量及びO含有量が高く、V又はAlを含んでいない。残る試験番号6のステンレス鋼は、SUS444に相当する組成を持っている。また、試験番号1は、実ラインの通常の工程で製造したステンレス鋼板である。他方、試験番号2~6は、実験用高周波溶解炉で溶製し、何れも熱間圧延、冷間圧延、焼鈍及び酸洗を施して製造したステンレス鋼板である。

【0070】

【表1】

表1: 使用したステンレス鋼の種類

試験番号		本 発 明 例			比 較 例		
		1	2	3	4	5	6
合 金 成 分 及 び 含 有 量	C	0.013	0.018	0.014	0.023	0.018	0.006
	Si	0.45	0.70	0.46	0.41	0.45	0.22
	Mn	0.72	0.67	0.72	0.41	0.68	0.19
	P	0.024	0.024	0.028	0.026	0.025	0.024
	S	0.002	0.001	0.001	0.008	0.005	0.002
	Ni	6.54	6.46	6.49	6.43	5.45	0.21
	Cr	24.72	24.59	24.61	24.84	23.02	18.38
	Mo	2.87	2.94	3.18	2.96	3.02	1.89
	Cu	0.46	0.45	0.49	0.05	0.42	0.04
	V	0.20	0.11	0.22	tr.	tr.	tr.
	Al	0.08	0.04	0.01	tr.	tr.	0.03
	N	0.139	0.150	0.124	0.153	0.099	0.010
	O	0.004	0.001	0.003	0.013	0.009	0.004
	REM	—	0.007	—	—	—	—
	Ti	—	—	0.15	—	—	—
	Zr	—	—	0.003	—	—	—
	Ca	—	—	0.002	—	—	—
	Nb	—	—	—	—	—	0.43

【0071】試験番号1のステンレス鋼板を仕上げ焼鈍した後、SUS304の酸洗条件で酸洗を施した。そして、80番及び320番の研磨材を使用して酸洗後のステンレス鋼板を機械研磨した後、酸洗処理を再度行った。この酸洗には、硝酸濃度10%及びフッ酸濃度1%で浴温が55℃の酸洗液Aと、硝酸濃度3%及びフッ酸濃度0.1%で浴温が55℃の酸洗液Bを使用した。

【0072】それぞれの段階において、ステンレス鋼板から試験片を切り出し、塩素イオン濃度1000ppm

で温度80℃の水溶液中で孔食電位を測定した。また、濃度5%、温度35℃の食塩水を15分間噴霧した後、相対湿度20%の雰囲気中で60℃に1時間保持する乾燥し、相対湿度98%の湿潤雰囲気中で50℃に3時間保持する塩水噴霧—乾燥—湿潤を1サイクルとして300サイクル繰り返す発錆試験を行った。試験結果を、表2に示す。なお、発錆試験の評価は、発錆がみられないものを○、シミが発生したものを△、赤錆が発生したものを×として判定した。

【0073】

【表2】

表2： 各段階におけるステンレス鋼板の耐食性

ケース	耐食性が調べられた ステンレス鋼板の状態	孔食電位 (V, SCE)	発錆試験の 判定結果
①	仕上げ酸洗されたままの状態	0.62	△
②	80番の研磨材で研磨された後	0.33	×
③	320番の研磨材で研磨された後	0.38	×
④	80番の研磨材で研磨し、 酸洗液Aに100秒浸漬した後	0.58	△
⑤	320番の研磨材で研磨し、 酸洗液Aに10秒浸漬した後	0.45	△
⑥	320番の研磨材で研磨し、 酸洗液Bに100秒浸漬した後	0.40	△
⑦	320番の研磨材で研磨し、 酸洗液Aに100秒浸漬した後	0.81	○

【0074】 ケース①のステンレス鋼板は、SUS304と同様の条件下で酸洗されたものであり、高Cr、高Moであることからスケール残りが生じている。そのため、二相ステンレス鋼本来の耐食性が示されていない。研磨仕上げを施したケース②及び③のステンレス鋼板は、不動態皮膜が機械研磨によって除去されているため、耐食性が著しく低下している。これに対し、研磨後に酸洗処理したケース④～⑥のステンレス鋼板では、耐食性の回復がみられる。しかし、研磨材の番手が粗いケース④、酸洗液に対する浸漬時間の短いケース⑤及び酸洗液の濃度が低いケース⑥では、十分に耐食性が回復されたステンレス鋼板が得られていない。これに対し、320番の研磨材で機械研磨したステンレス鋼板を酸洗液Aで酸洗したケース⑦では、孔食電位も高く、発錆試験

においても十分な耐食性を呈するステンレス鋼板が得られていることが判る。

【0075】 更に、表1に示した各ステンレス鋼板を実験室的にエメリーペーパーで320番に仕上げた後、機械研磨時にステンレス鋼板が昇温する温度に相当する200℃の熱処理を施し、機械研磨による酸化をシュミレートした。そして、酸洗液Aに100秒環浸漬した後、各ステンレス鋼板の孔食電位を測定し、同じ条件下の発錆試験に供した。試験結果を、表3に示す。なお、表3における発錆試験の判定結果×は、ステンレス鋼板の表面に赤錆が発生したことを示す。

【0076】

【表3】

表 3 : 機械研磨-酸洗後における各ステンレス鋼板の耐食性

試験区分	試験番号	孔食電位 (V, SCE)	発錆試験の判定結果
本発明例	1	0.81	○
	2	0.80	○
	3	0.85	○
比較例	4	0.73	△
	5	0.68	△
	6	0.39	×

【0077】表3から明らかなように、試験番号1～3の本発明例では、孔食電位が高く且つ発錆試験でも良好な耐食性が示されている。しかし、試験番号4及び5の比較例では、耐食性が劣り、孔食電位の低下や発錆試験におけるシミの発生がみられる。また、試験番号6の比較例では、表面外観を著しく損ねる赤錆の発生が随所に見られた。試験番号4～6の表面を観察したところ、Mn、S等の非金属介在物を起点としてシミ、赤錆等が発生していることが判った。

【0078】以上の実施例においては、二相ステンレスに対する研磨-酸洗による表面仕上げを説明した。しかし、本発明はこれに拘束されるものではなく、フェライト系ステンレス鋼板、オーステナイト系ステンレス鋼板等に対しても同様に適用される。この場合にも、O、S等の不純物元素を低減し、V、Ti、Zr、Ca、希土類金属等の易酸化性元素を含有した組成を対象とし、番号100番以上の研磨ベルトを使用した機械研磨後に硝酸-フッ酸系の混合酸洗液を使用して酸洗する限り、耐食性及び表面外観の双方に優れた板材を提供することができる。

【0079】

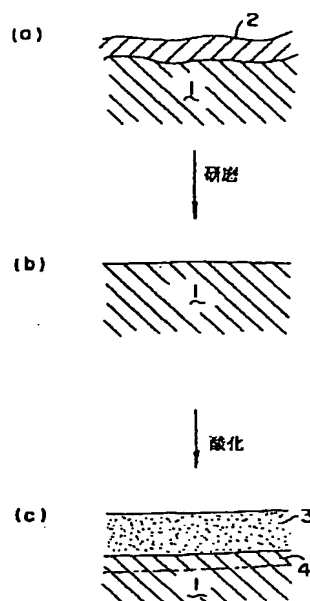
【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、O及びSを低減しV、Ti、Zr、Al、Ca、希土類金属等の易酸化性元素を含有させたステンレス鋼板を機械研磨して所定の表面性状に仕上げた後、機械研磨によって生じた酸化物層を酸洗により除去している。このとき、易酸化性元素が優先的に酸化されて薄く緻密な酸化皮膜が形成されるため、機械研磨時にCrの酸化が抑制され、Cr欠乏層がステンレス鋼板の表面部に形成されることがない。しかも、易酸化性元素に由来する酸化皮膜は、酸洗処理によって形成される不動態皮膜に取り込まれ、不動態皮膜を緻密構造にする。したがって、酸洗後のステンレス鋼板は、表面外観の均一性及び優れた耐食性をもち、貯水槽、貯湯槽等を始めとする各種構造物材料、建築用材料として使用される。

【図面の簡単な説明】

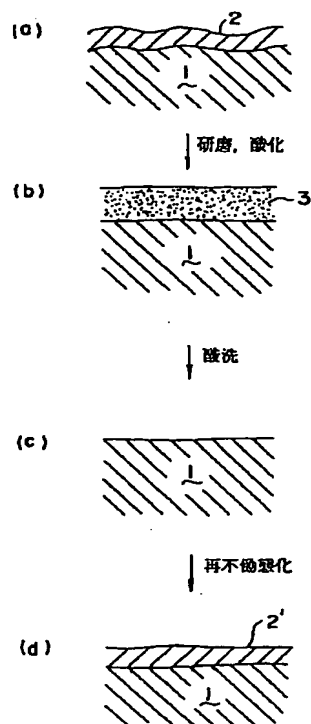
【図1】 機械研磨前後におけるステンレス鋼板の表面状態の変化

【図2】 本発明に

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 足立 俊郎

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製
鋼株式会社鉄鋼研究所内